

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/DE05/000399

International filing date: 09 March 2005 (09.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 015 633.6
Filing date: 31 March 2004 (31.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 13 May 2005 (13.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 015 633.6

Anmeldetag: 31. März 2004

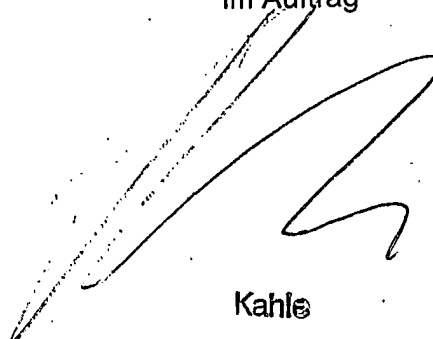
Anmelder/Inhaber: Studiengesellschaft Kohle mbH, 45470 Mülheim/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen aus Iridiumoxiden

IPC: B 05 D, C 25 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. April 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



Kahle



Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen aus Iridiumoxiden

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen aus Iridiumoxid, ein kolloidales Iridiumoxid sowie ein Verfahren zur Herstellung von kolloidalem Iridiumoxid.

10

Metalloxidbeschichtete Titanelektroden werden in mehreren elektrochemischen Verfahren als Anode eingesetzt. Beispiele sind die Chlor-Alkali-Elektrolyse, die Schadstoffoxidation in Wasser, die Wasserelektrolyse und die elektrolytische Metallabscheidung. In den beiden zuletzt genannten Verfahren werden metalloxidbeschichtete Anoden für die Sauerstoffentwicklung verwendet. Vor allem Iridiumoxid-Beschichtungen haben sich für die

15

Elektrokatalyse der Sauerstoffentwicklung bewährt. Auch Iridiummischoxide wie $\text{IrO}_x\text{-SnO}_2$, IrRuO_x , $\text{IrO}_x\text{-Ta}_2\text{O}_5$ und $\text{IrO}_x\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ können zur Beschichtung verwendet werden.

20

Oxidbeschichtete Titanelektroden werden meist durch thermische Zersetzung von Metallsalzen hergestellt. Dabei werden geeignete Metallsalze in Wasser oder Alkoholen gelöst und die Elektroden mit der Lösung benetzt. Anschließend werden die benetzten Elektroden typischerweise bei Temperaturen zwischen 400 und 700°C erhitzt. Die Metallsalze zersetzen sich unter diesen Bedingungen und bilden die entsprechenden Metalloxide oder Mischoxide. Elektroden, die auf diese Weise hergestellt werden, haben oft eine gute mechanische Stabilität, eine zufriedenstellende Lebensdauer und zeigen eine

25

geringe Überspannung für die Sauerstoffentwicklung.

30

Im britischen Patent GB 1 399 576 werden Titanbleche in wässrige IrCl_3 - und TaCl_5 -Lösungen eingetaucht und bei Temperaturen von 450 bis 600°C pyrolysiert. Der Vorgang wird 12 bis 15mal wiederholt. Die so hergestellten Elektroden haben geringe Überspannungen für die Sauerstoffentwicklung und Lebensdauern von mehr als 2000 Stunden. Die Elektroden sind aufgrund der hohen Iridiumbeladung (mindestens 7,5 g Iridium pro Quadratmeter Titan) teuer.

35

Im US-Patent 3 234 110 wird offenbart, dass Titanbleche mit ethanolischer IrCl_4 -Lösung bestrichen und auf 250-300°C erhitzt werden. Der Vorgang wird 4-mal wiederholt. Die erhaltenen Ti/IrO_x -Elektroden können für die Elektrolyse von NaCl-Lösungen verwendet

werden. Angaben über die Lebensdauer der Beschichtung während der Chlorentwicklung werden nicht gemacht.

5 US-Patent 3 926 751 beschreibt ein Verfahren zur Präparation von Ti/IrTaO_x-Elektroden. Titanbleche werden in eine Lösung aus IrCl₃ und TaCl₅ 12 bis 15mal eingetaucht und jeweils bei 450 bis 550°C erhitzt. Die Elektroden zeigen während der Sauerstoffentwicklung in 10%iger Schwefelsäure eine Lebensdauer von etwa 6000 h.

10 In den US-Patenten 5 294 317, 5 098 546 und 5 156 726 werden Verfahren zur Herstellung von Elektroden für die Sauerstoffentwicklung beschrieben. Durch mehrfaches, in der Regel 10faches, Eintauchen in butanolische Lösungen aus H₂IrCl₆ und Tantalhexoxid und anschließendem Brennen bei 500°C werden Titanelektroden hergestellt, die mit Mischoxiden beschichtet sind. Für die Elektroden wird eine Lebensdauer von mehr als 2000 Stunden angegeben.

15 Die voranstehend beschriebenen Elektrodenbeschichtungen durch thermische Zersetzung von Metallsalzen haben den Nachteil, dass beim Brennen der Elektroden toxische Gase frei werden, vor allem Cl₂ und HCl.

20 F.I. Mattos-Costa, P. de Lima-Neto, S.A.S. Machado und L.A. Avaca beschreiben in *Electrochim. Acta* 1998, 44, 1515, eine weitere Möglichkeit der Herstellung von Ti/IrRuO_x-Elektroden. Titanbleche werden gesandstrahlt, mit 10%iger Oxalsäure geätzt und in eine alkoholische Rutheniumacetylacetonat/Iridiumacetylacetonat-Lösung eingetaucht. Anschließend werden die benetzten Elektroden bei 400-600°C pyrolysiert. Der Benetzungs- und Pyrolyseprozess wird mehrfach wiederholt, bis eine Beschichtungsstärke von mindestens 2µm erreicht ist. Bei diesem Verfahren werden zwar chlorfreie Metallsalze als Edukte verwendet, der Nachteil dieses Verfahrens liegt in den deutlich höheren Kosten der verwendeten chlorfreien Metallsalze im Vergleich zu den entsprechenden Chloriden.

30 Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, das die oben beschriebenen Nachteile nicht aufweist und es ermöglicht, Beschichtungen aus Iridiumoxiden unter Einsatz von chloridarmen Verbindungen herzustellen. Ferner lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Titanelektroden mit chloridarmen Iridiumoxiden zu beschichten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen aus Iridiumoxid, welches die folgenden Schritte umfasst:

- a) Aufbringen von kolloidalem IrO_x , worin x eine Zahl von 1 bis 2 bedeutet, auf eine Oberfläche,
 - b) Trocknen der beschichteten Oberfläche und
 - c) Brennen der Oberfläche bei einer Temperatur von 300 bis 1000°C,
- wobei die Schritte a bis c wiederholt werden können, bis die gewünschte Schichtdicke erhalten ist.

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass durch den Einsatz von kolloidalem IrO_x als Ausgangskomponente zur Herstellung von Beschichtungen aus IrO_x die Entstehung toxischer Gase während des Brennens vermieden werden kann. Als Edukte für die Herstellung der Iridiumoxiddisperse werden kostengünstige Iridiumchloride eingesetzt.

Erfindungsgemäß wird zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kolloidales Iridiumoxid eingesetzt. Iridiumoxide weisen üblicherweise die Formel IrO_x auf, worin x eine Zahl von 1 bis 2 bedeutet. Besonders gleichmäßige Beschichtungen können mit Teilchengrößen ≤ 10 nm, insbesondere ≤ 3 nm, erhalten werden.

Das erfindungsgemäß eingesetzte kolloidale Iridiumoxid kann auf beliebige aus dem Stand der Technik bekannte Weise erhalten werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird zu dessen Herstellung eine wässrige, alkoholische und/oder wässrig-alkoholische Lösung eines Ir-Salzes, gegebenenfalls unter Rühren, mit einer Brönsted-Base versetzt. Besonders geeignete Brönsted-Basen sind Alkalihydroxide, insbesondere NaOH oder KOH, versetzt. Es bildet sich eine kolloidale Iridiumoxid-Lösung. In einer bevorzugten Ausgestaltung wird die Lösung des Ir-Salzes auf einen pH > 11, vorzugsweise ≥ 12 eingestellt.

Zur Herstellung des kolloidalen Iridiumoxids werden vorzugsweise wasserlösliche Ir-Salze eingesetzt. Die wasserlöslichen Ir-Salze können ausgewählt werden aus den Halogeniden, Nitraten, Sulfaten, Acetaten, Acetylacetonaten, den Hydraten der voranstehenden sowie den Mischsalzen mit anderen Metallsalzen, insbesondere den Alkali-Iridium-Salzen. Besonders bevorzugt sind $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zum Beschichten von beliebigen Oberflächen angewendet werden, die bei der Brenntemperatur stabil sind. Es eignet sich besonders gut

zum Beschichten von Metall- und Metalloxidoberflächen, insbesondere von Ti, TiO₂, ZnO, SnO₂, und Glas.

5 Ein besonders geeignetes Anwendungsgebiet für das erfindungsgemäße Verfahren ist das Beschichten von Ti-Elektroden. Derartige Elektroden werden für die Sauerstoffentwicklung und Chlorentwicklung oder für die Oxidation von organischen Rückständen in Trinkwasser eingesetzt.

10 Kolloidales Iridiumoxid, wie es in dem oben beschriebenen Verfahren eingesetzt wird ist neu. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein kolloidales Iridiumoxid, das eine Teilchengröße ≤ 10 nm, insbesondere < 3 nm, aufweist.

15 Das kolloidale Iridiumoxid kann erhalten werden, in dem eine wässrige, alkoholische oder wässrig-alkoholische Lösung eines Ir-Salzes unter Rühren auf einen pH-Wert > 11 , vorzugsweise ≥ 12 eingestellt und das erhaltene Gemisch anschließend über einen Zeitraum von 3 bis 72 Stunden bei einer Temperatur von 0 bis 100°C gerührt wird.

20 Das erhaltene Iridiumoxid kann ohne weitere Aufbereitung zur Herstellung von Beschichtungen eingesetzt werden. Eine Reinigung und ggf. Entfernung von unerwünschten löslichen Inhaltsstoffen kann falls erforderlich durch Dialyse erfolgen.

30 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren, wurde ein Weg gefunden bei dem Iridiumchloride durch basische Hydrolyse in Iridiumoxiddisperse überführt werden. Überraschenderweise konnten die Disperse als konzentrierte Hydrosol ohne zusätzliche Stabilisatoren hergestellt werden. Die Chloridkonzentration der Lösung kann, falls gewünscht, durch Dialyse stark reduziert werden. Titansubstrate können mit der aufgearbeiteten kolloidalen Lösung benetzt werden. Das Brennen der benetzten Elektroden führt zu geschlossenen IrO_x-Filmen. Während des Brennvorgangs werden keine oder nur minimale Mengen an toxischen Gasen frei, da eventuell Chlorid in Form der Salze gebunden ist, bei Einsatz der Alkalihydroxide als Brönsted-Base als Alkalichlorid.

Beispiele**Beschichtung von Titanelektroden mit Iridiumoxid****5** *Vorbehandlung der Titansubstrate*

Titanbleche wurden gesandstrahlt, in deionisiertes Wasser überführt und mit Ultraschall 10min gereinigt. Anschließend wurden die Bleche 5min lang in heiße (70-90°C) 10%ige Oxalsäure gelegt und mit deionisiertem Wasser abgespült, bevor sie erneut 10min mit Ultraschall gereinigt wurden.

10*Herstellung der kolloidalen Iridiumoxidlösung*

353 mg $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (54,4% Ir) wurden in 10 ml deionisiertem Wasser unter Rühren gelöst, 0,7ml gesättigte Kaliumhydroxidlösung wurde zugesetzt und 24h bei Raumtemperatur gerührt. Es entstand eine blau-violette Lösung. Die Lösung wurde 24-48h gegen deionisiertes Wasser dialysiert.

15*Beschichtung der Titansubstrate*

Die vorbehandelten Titanbleche wurden in die dialysierte kolloidale IrO_x -Lösung getaucht und 5 min lang bei 80°C getrocknet, bevor sie 5min bei 600°C gebrannt wurden. Dieser Beschichtungsprozess wurde 5mal wiederholt. Der Brennvorgang wurde über 1 Stunde durchgeführt.

20

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen aus Iridiumoxid, welches die folgenden Schritte umfasst:
- d) Aufbringen von kolloidalem IrO_x , worin x eine Zahl von 1 bis 2 bedeutet, auf eine Oberfläche,
- e) Trocknen der beschichteten Oberfläche und
- 10 f) Brennen der Oberfläche bei einer Temperatur von 300 bis 1000 °C, wobei die Schritte a bis c wiederholt werden können, bis die gewünschte Schichtdicke erhalten ist.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das kolloidale IrO_x , worin x eine Zahl von 1 bis 2 bedeutet, erhalten wird, indem eine wässrige, alkoholische und/oder wässrig-alkoholische Lösung eines Ir-Salzes, gegebenenfalls unter Rühren, mit einer Brönsted-Base versetzt wird.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Brönsted-Base Alkalihydroxide, insbesondere NaOH oder KOH, eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die wässrige Lösung des Ir-Salzes auf ein $\text{pH} > 12$, vorzugsweise ≥ 13 eingestellt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Ir-Salz ausgewählt ist aus den Halogeniden, Nitraten, Sulfaten, Acetaten, Acetylacetonaten, den Hydraten der voranstehenden sowie den Mischsalzen mit anderen Metallsalzen, insbesondere den Alkali-Iridium-Salzen, wobei $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ besonders bevorzugt sind.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zu beschichtenden Oberflächen ausgewählt sind aus Metall- und Metalloxydoberflächen, insbesondere aus Ti, TiO_2 , ZnO, SnO_2 , und Glas.
- 35 7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zu beschichtende Oberfläche die Oberfläche einer Ti-Elektrode ist, insbesondere einer Elektrode für die

Sauerstoffentwicklung und Chlorentwicklung oder einer Elektrode für die Oxidation von organischen Rückständen in Trinkwasser ist.

- 5
8. Kolloidales Iridiumoxid, das eine Teilchengröße ≤ 10 nm, insbesondere ≤ 3 nm, aufweist.
- 10
9. Verfahren zur Herstellung von kolloidalem Iridiumoxid, in welchem eine wässrige, alkoholische oder wässrig-alkoholische Lösung eines Ir-Salzes, gegebenenfalls unter Rühren, auf einen pH-Wert > 12 , vorzugsweise ≥ 13 eingestellt und das erhaltene Gemisch anschließend über einen Zeitraum von 3 bis 72 Stunden bei einer Temperatur von 0 bis 100 °C gerührt wird.

Zusammenfassung

5 Es wird Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen aus Iridiumoxid beansprucht, welches die folgenden Schritte umfasst:

- a) Aufbringen von kolloidalem IrO_x , worin x eine Zahl von 1 bis 2 bedeutet, auf eine Oberfläche,
- b) Trocknen der beschichteten Oberfläche und
- c) Brennen der Oberfläche bei einer Temperatur von 300 bis 1000°C,

10 wobei die Schritte a bis c wiederholt werden können, bis die gewünschte Schichtdicke erhalten ist.

Durch den Einsatz von kolloidalem IrO_x als Ausgangskomponente zur Herstellung von Beschichtungen aus IrO_x wird die Bildung toxischer Gase während des Brennens vermieden.